

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140209

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
6/16		6/16	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-308880	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月11日	(72) 発明者	和野 隆司 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	松下 喜一郎 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	石崎 哲 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルム、非水電解液電池用セパレータ及び非水電解液電池

## (57) 【要約】

【課題】 M I が異なるポリオレフィン系樹脂を少なくとも3種類混合した層を持つ多孔質フィルムとすることにより、薄膜化が可能で、強度が高く、SD特性に優れた、特に低温度で速やかに閉塞し、しかも高温での形状を維持できる多孔質フィルムを提供する。

【解決手段】 M I = 0.03 が 30 重量%、M I = 0.5 が 60 重量%、M I = 9.5 が 10 重量% の組成になるように H D P E をミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリーン押出し機にて樹脂温度 250℃ の条件で 37 μ m の透明なフィルムを作成する。次に、乾燥炉にて温度 130℃、時間 24 h で熱処理を行なった後、40℃ で 70% 延伸しフィルムの白化をさせ、120℃ に加熱した状態で 130% の延伸を行ない、その後、120℃ にてヒートセットを行ない、厚さ 25 μ m、ガーレ値 550 sec/100 c の白色多孔質膜を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) メルトフローインデックス(MI)が0.1未満のポリオレフィン系樹脂が15～45重量%、(B) MIが0.1～5未満のポリオレフィン系樹脂が30～80重量%、及び(C) MIが5～10のポリオレフィン系樹脂が5～25重量%の3成分を含む層を持つ多孔質フィルム。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂がポリエチレンである請求項1に記載の多孔質フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の多孔質フィルムからなる非水電解液電池用セパレータ。

【請求項4】 請求項3に記載の非水電解液電池用セパレータであって、(A)～(C)の3成分を含む層が電極面に接して構成された非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質フィルム、特に非水電解液電池用セパレータ、およびこのセパレータを使用した電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のコードレス化、ポータブル化にともない、これらの駆動用電源として高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少ないリチウム電池が注目を集めている。このリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムをはじめリチウム合金やリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。正極としては、 $\text{MeO}_2$ 、 $\text{LiMeO}_2$  (Meは、Co、Ni、Mn、Fe等の遷移金属)等をあげることができる。

【0003】リチウム電池又はリチウムイオン電池は、電解液に有機溶媒を用いているために外部短絡や誤接続等により異常電流が流れた場合に、これに伴って内部温度が著しく上昇しそれを組み込んだ機器に熱的ダメージを与える懸念がある。そこで、異常電流による温度上昇があった場合に所定温度で多孔質構造から無孔質化することにより、その電気抵抗を増大させて電池反応を遮断し、過度の温度上昇を防止して安全を確保する機能がセパレータに要求される。

【0004】このような機能を、一般にシャットダウン(Shut-Down;以下「SD」と称す)と呼び、リチウム電池用セパレータ等には必須の機能である。このようなセパレータとして、高ドラフト比でフィルムを成形しこれを熱処理した後に延伸することによってラメラ間を剥離し多孔化させたポリプロピレン、ポリエチレン単体フィルムが知られている(特公平6-401195号公報、特公平6-18915号公報)。しかし、このような単体の多孔質フィルムを非水電解液電池として使用した場合、ポリプロピレン単体では、電池が短絡状態になった時にSDする温度が高いために、SDする以前に有機溶媒に引火するおそれがある。一方、ポリエチ

レン単体では、SDする温度は低いが、耐熱温度も低いために電池容量が大きくなったとき多孔質フィルムが溶融し内部短絡を引き起こす危険性がある。

【0005】このように、リチウム電池用セパレータなどでは110～140℃程度の温度でSDし、増大した電気抵抗が適当な温度まで維持されることが、安全性確保の点から望ましい。

【0006】そこで、我々は先にポリプロピレンとポリエチレンの混合物からなる多孔質電池用セパレータを提案した(特開平4-206257号公報)。

【0007】この電池用セパレータは、従来品よりもSD特性が優れ薄膜化が可能である。しかし、微細孔の厚み方向の孔径が均一に存在する場合、0.5 $\mu\text{m}$ を超えるとデンドライトショートが発生しやすくなり、また保液性に問題が生じる。一方、0.01 $\mu\text{m}$ 程度の孔が厚み方向に均一に存在する場合、充放電特性が低下するといった問題がある。また、結晶化温度の異なるポリプロピレンとポリエチレンを成形、加工する際の温度管理範囲が厳しいという問題がある。

20 【0008】

【発明が解決しようとする課題】前記の如く従来技術では、薄膜化が可能で、強度が高く、SD特性に優れた、特に低温度で速やかに閉塞し、しかも高温での形状を維持するセパレータは未だ見出されていない。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の多孔質フィルムは、(A)メルトフローインデックス(MI)が0.1未満のポリオレフィン系樹脂が15～45重量%、(B)MIが0.1～5未満のポリオレフィン系樹脂が30～80重量%、及び(C)MIが5～10のポリオレフィン系樹脂が5～25重量%の3成分を含む層を持つことを特徴とする。

【0010】また、本発明の多孔質フィルムにおいて、ポリオレフィン系樹脂としてはポリエチレンが好ましい。

【0011】尚、本発明の多孔質フィルムは、2層以上のポリオレフィン系樹脂からなる多孔質層を積層した構造であって、その積層構造の中に(A)～(C)の3成分を含む層を少なくとも1層以上含むものであってもよい。

【0012】また、上記した本発明の多孔質フィルムを非水電解液電池用セパレータとして用いると、MIが異なるポリオレフィン系樹脂を少なくとも3種類混合した層を少なくとも1層有するので、構成するポリオレフィン系樹脂各々の異なる性質が発現され、前記課題を解決する。

【0013】換言すれば、本発明においては、MIが低い(MI0.1未満の)樹脂を用いることで、多孔質フィルムの高強度を維持し、さらにその高粘度により、高温での形状を維持する。また、MIが高い(MI5～1

0)の樹脂の低粘度により、SD温度の低温化、さらにSD速度(孔閉塞時間の短縮)の増加、また、析出金属Liなどの包括の役割をになう。つまり、それぞれのMIを持つ樹脂にそれぞれの役割を分担し、上記課題を解決することが可能となった。

【0014】さらに、本発明の非水電解液電池は、上記の非水電解液電池用セパレータであって、(A)～(C)の3成分を含む層が電極面に接して構成されたものが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質フィルムからなる非水電解液電池用セパレータにおいて、MIが0.1未満のポリオレフィン系樹脂は、少なくとも15重量%含むことが重要であり、15重量%未満であると、強度、高温150℃以上での形状維持効果が減少する。一方、45重量%を超えて含まれると、その高粘度により、系全体での低温SD効果が低下する。また、成形上不均一なフィルムとなりやすいため、15～45重量%の範囲となるようにする。

【0016】MIが5以上10以下のポリオレフィン系樹脂は、5～25重量%含むようにする。MIが高いポリオレフィン系樹脂は、上述したように、その低粘度によりSD時に速やかに孔を閉塞することを目的としている。MIが高いポリオレフィン系樹脂の含有率が5重量%未満であると孔を閉塞するためには不充分である。しかし、MIが高いポリオレフィン系樹脂の含有率が増えすぎると、強度の低下がみられ、かつ高温150℃以上での形状維持効果が低下する。よって、MIが高いポリオレフィン系樹脂は5～25重量%程度含まれることで本機能を発現するのに必要にして充分である。

【0017】上記2種類のMIのポリオレフィン系樹脂を使用するに当たり、そのベースとなるポリオレフィン系樹脂を選択する際、基本的には上記2種類の中間的なMI(0.1～5未満)をもつポリオレフィン系樹脂であればよい。これは主に成形上の問題であり、MIが低い樹脂との押し出し時に、中間的なMIを有する樹脂と組み合わせ、成形物のムラ、スジ等の不均一を生じにくくするものである。

【0018】ポリオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のポリエチレンの他、ポリプロピレン(PP)、エチレンとプロピレンとのブロック共重合体等が挙げられるが、これらの中でも高結晶性、成形性の点で高密度ポリエチレン(HDPE)が好ましい。

【0019】本発明の多孔質フィルムは上記したようにポリオレフィン系樹脂を必須成分とするが、所望により界面活性剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、着色剤を適量含有してもよい。

【0020】次に、本発明の多孔質フィルムの製法例に

ついて説明する。本発明の多孔質フィルムは、ポリオレフィン系樹脂からなるフィルムを成形し、ついでこのフィルムを延伸法により多孔質化することにより作製できる。

【0021】この方法においては、まずMIの異なる3種類のポリオレフィン系樹脂をミキサーでドライブレンドするか、あるいは2軸スクリュウ押し出し機による混練りより成形しそれをベレット状に加工しても良い。また、ロール法を用いた混練りによりブレンド体を成形しても良い。次に、上記方法で得られたブレンド体を押し出し成形しフィルム化するが、これらは、単層であっても、2層以上であっても良いし、また、(A)～(C)の3成分からなる樹脂ブレンド体を少くとも1種以上含む多層構造で押し出し成形しフィルム化することも可能である。

【0022】本発明の多孔質フィルムにおいては、所望によりこのような成形フィルムに熱処理を施すことができる。この熱処理は、成形フィルムの結晶性の向上などを目的として行われる。熱処理の方法は、任意であってもよく、例えば加熱されたロールや金属盤に接触させる方法、成形フィルムを空気中や不活性ガス中で加熱する方法、成形フィルムを芯体上にロール状に巻き取り、これを気相中や媒体中で加熱する方法等を採用できる。尚、加熱されたロールや金属盤に接触させる場合や、成形フィルムを空気中や不活性ガス中で加熱する場合、成形フィルムの両側をキャリアフィルムで挟んで行ってもよい。また、成形フィルムを芯体上にロール状に巻き取り、これを気相中や媒体中で加熱する場合には、ブロッキング防止のため成形フィルムに離型性シートを重ねあわせて巻き取ることができる。これらキャリアフィルム及び離型性シートとしては、融点が熱処理温度より高く、上記熱処理を行ったときのポリオレフィン系樹脂との離型性があれば特に限定されるものではないが、例えばポリエチレンテレフタレート、フッ素樹脂フィルム、紙もしくはプラスチックフィルムに、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等の離型剤を塗布したものを使用できる。

【0023】この熱処理の温度と時間は熱処理の方法などに応じて設定するが、通常、温度は約100～160℃、時間は約2秒～50時間とする。また、上記熱処理方法や熱処理温度を組み合わせで行ってもかまわない。

【0024】このようにして、熱処理した後これを延伸することにより多孔質化を行う。この延伸方法としては、低温で延伸した後、高温で延伸する2段階延伸法を適用することが好ましい。

【0025】すなわち、まず熱処理フィルムに対し1軸方向で低温延伸を行う。この温度は、通常-20～60℃である。すなわち、-20℃未満では温度が低すぎるために延伸中にフィルムの破断を生じやすく、逆に60℃を超え高すぎると多孔質化しがたい。この延伸方法は、従来から知られているロール式延伸、テンター式延

伸等により行うことができる。

【0026】そして、この時の延伸率は限定されるものではないが、通常、20～400%好ましくは50～3\*

$$M_1 (\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100 \quad (1)$$

【0027】そして、上記低温延伸に続き高温延伸を行う。すなわち、上記低温延伸後の多孔質フィルムを60℃～ポリオレフィン系樹脂の融点以下の温度で1軸又は2軸延伸を行う。なお、高温延伸時の延伸率は通常、約※

$$M_2 (\%) = (L_2 - L_1) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

【0028】次に、この延伸処理に続きヒートセット処理を行うことが望ましい。これは延伸によって多孔質フィルムに残留応力が残っていることからこれを除去するためである。このヒートセットの方法としては、高温延伸後の多孔質フィルムを加熱されたロールに接触させる方法、多孔質フィルムを空气中や不活性ガス中で加熱する方法、多孔質フィルムを芯体上にロール状に巻き取り、これを気相中や媒体中で加熱する方法等を採用できる。このヒートセットの温度は延伸温度～ポリオレフィン系樹脂の融点以下の温度の範囲で行うことができる。高温延伸後の多孔質フィルムを加熱されたロールに接触させる場合や、多孔質フィルムを空气中や不活性ガス中で加熱する場合は、延伸後のフィルムの長さを約5～40%減少させ、ヒートセットを行うことができる。また、気相中や媒体中で加熱する場合は、多孔質フィルムの定長で芯体上にロール状に巻き取ってヒートセットを行うことができる。また、上記ヒートセット方法やヒートセット温度を組み合わせてもかまわない。

【0029】上記のようにして得られた、本発明の多孔質フィルムは、使用する用途によって適宜選択され特に限定されるものではないが、孔径が0.02～4.0μm、特に0.04～1.5μmの範囲が好ましく、厚みは10～40μmの範囲が好ましく、通気度を表すガーレ値は400～1000sec/100ccの範囲が好ましい。

【0030】本発明の多孔質フィルムは、様々な用途に使用することができる。例えば、非水電解液電池用セパレータ等の電池セパレータ、分離膜、建築用通気性フィルム、医療用通気性フィルム等が挙げられるが、これらの中でも非水電解液電池に使用することは特に好適である。

【0031】

【実施例】以下、実施例について比較例と併せて説明する。

実施例1

MI=0.03が30重量%、MI=0.5が60重量%、MI=9.5が10重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリー押出し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。次に、乾燥炉にて温度130℃、時間24hで熱処理を行★50

\*00%とされる。なお、この延伸率(M<sub>1</sub>%)は下記式1によって表される。下記式1中におけるL<sub>0</sub>は低温延伸前の寸法、L<sub>1</sub>は低温延伸後の寸法である。

※10～500%である。この延伸率(M<sub>2</sub>%)は下記式2によって表される。下記式2中におけるL<sub>2</sub>は高温延伸率の寸法、L<sub>1</sub>は低温延伸後の寸法(即ち高温延伸前の寸法)である。

10★なった後、ロール延伸法を用いて40℃で70%延伸しフィルムの白化をさせ、120℃に加熱した状態で130%の延伸を行ない、その後、120℃にてヒートセットを行ない、厚さ25μm、ガーレ値550sec/100ccの白色多孔質膜を得た。

【0032】次に得られた膜を用いSDの測定を行なった。電解液としてプロピレンカーボネートとジメトキシエタンを同重量ずつ混合し、これにLiBF<sub>4</sub>を1mol/リットルの濃度になるように溶解せしめたものを使用し、これを2組の、白金板電極1とポリテトラフルオロエチレン板4との間に充填された不織布3に含浸した(図1)。尚、図示を省略したが白金板電極には、LCRメーター及び熱電対を白金線5を通じて接続した。このような構造の測定セルを乾燥機中にセットし、約10℃/minの速度で昇温させ、各温度に電気抵抗を測定した。電気抵抗は国産電機工業社製のLCRメーターKC-532型を用い、1KHzの交流抵抗で測定した。尚、表1に示したSD開始温度は初期抵抗の値が100倍になった時点の温度であり、耐熱温度は、SD時の最高抵抗値を維持できる温度とした。

【0033】尚、使用した樹脂のMI、及び多孔質フィルムの特性は下記要領により測定した。測定結果は表1に示す。

(MI)JIS K7210に準じて測定を行なった。試験条件は、温度125℃、190℃、荷重は3.1～211.82(N)の範囲とした。また、採取時間はそのMIに応じて変更した。

【0034】(針貫通強度)カトーテック社製ハンディ一圧縮試験機KES-G5を用い、針Φ1.0mm、針の先端形状R0.5mm、ホルダー径11.3mm、押し込み速度2.0mm/秒の条件で測定し、フィルムが破断するまでの最大荷重を針貫通強度とした。

【0035】実施例2

MI=0.09が30重量%、MI=0.5が60重量%、MI=9.5が10重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリー押出し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値450sec/100ccの白色の多孔質フィルム

を得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0036】実施例3

MI=0.03が30重量%、MI=0.5が60重量%、MI=5が10重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリュウ押し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値700sec/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0037】実施例4

MI=0.03が20重量%、MI=0.5が60重量%、MI=9.5が20重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリュウ押し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値500sec/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0038】実施例5

MI=0.03が40重量%、MI=0.5が50重量%、MI=9.5が10重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリュウ押し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値650sec/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0039】比較例1

MI=0.03が10重量%、MI=0.5が60重量%、MI=9.5が30重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリュウ押し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値400sec/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0040】比較例2

MI=0.03が30重量%、MI=0.5が60重量%、MI=12が10重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリュウ押し機にて樹脂温度250℃の条

件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値200sec/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0041】比較例3

MI=1.3が80重量%、MI=5が20重量%の組成になるようにHDPEをミキサーにてドライブレンドし、そのブレンド体を、単層スクリュウ押し機にて樹脂温度250℃の条件で押し出し37μmの透明なフィルムを作成した。実施例1と同様にフィルム成形、熱処理、低温延伸、高温延伸、ヒートセットを順次行って、厚み25μm、ガーレ値700sec/100ccの白色の多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0042】

##### 【表1】

	針貫通力 (N)	SD温度 (℃)	耐熱温度 (℃)
実施例1	5.8	112	160以上
実施例2	5	114	160以上
実施例3	5.4	120	160以上
実施例4	4.8	108	150以上
実施例5	6.4	114	160以上
比較例1	3.2	110	140
比較例2	2.5	108	150以上
比較例3	1.5	106	140

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の多孔質フィルムは、薄膜化が可能で、強度が高く、SD特性に優れた、特に低温度で速やかに閉塞し、しかも高温での形状を維持することができる。さらに、本発明の多孔質フィルムは、安価に製造することができるため、電池セパレータの他、分離膜、建築用通気性フィルム、医療用通気性フィルム等幅広い用途に適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例において使用した、SDを測定する測定セルの概略を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 白金板電極
- 2 セパレータ
- 3 不織布
- 4 ポリテトラフルオロエチレン板
- 5 白金線

【図1】

